Market Expansion Services by www.dksh.com

DKSH

novasina
The Art of Precision Measurement

アプリケーション
ノート



水分活性と常温保存可能な水産加工品

魚介類は、多様な形で世界中の人々に楽しまれており、特に沿岸部の多くでは主食としての役割も果たしている。しかしながら、新鮮な魚介類は水分活性が非常に高いため、常温での長期保存には適しておらず、長期保存を実現するためには、冷凍保存あるいは乾燥・燻製・塩蔵といった手法により水分活性を制御する必要がある。

常温保存が可能な水産加工品は世界各地で広く普及しており、各地域の魚種の供給状況や食文化に合わせて独自の風味に仕上げられている。これらの製品の安全性を確保するうえで、水分活性の管理は極めて重要であり、場合によっては法的にも義務付けられている。

Dok-Nr.:007774.00

SEAFOOD PRESERVATION　はじめに　ー魚介類の保存方法についてー

乾燥は最も一般的な常温保存可能な魚介類の保存方法で、水分の除去により水分活性を病原菌の最小増殖限界以下に下げることで保存性を確保している(1)。

次いで一般的な保存方法は、食塩の添加によって水分活性を低下させる「塩蔵（ブライニング）」である。アジアの一部地域では、魚のジャーキーや乾燥イカが乾燥魚介類として人気であり、ポルトガルやイタリアでは塩漬け乾燥されたタラの切り身（バカリャウなど）が広く消費されている[2]。

さらに、東南アジアの発酵魚醤「プラーラー」のように、発酵による低pHと塩分による水分活性の低下を組み合わせた製品も存在し、これらも常温保存が可能な魚介製品の一例である(3)。

燻製もまた一般的な保存方法の1つであり、水分活性をある程度低下させる効果を持つものの、保存性の評価においては水相塩分濃度（WPS：Water Phase Salt）の測定が重視される傾向にある(2)。
*水相塩分濃度：食品中の自由水に対して含まれる食塩の割合を示す指標

注目すべき点は、上記すべての保存方法において「水分活性の管理」が決定的に重要である一方、「水分含量（moisture content）」の管理は直接的に言及されていないという点である。これは、微生物の増殖を抑えるために必要なのは水分含量ではなく水分活性であるという原則によるものである。

水分活性は食品中の水の「エネルギー状態」を示す指標であるのに対し、水分含量は食品中に含まれる水の「量」を示す指標である。したがって、同じ水分含量を持つ製品でも、水分活性が大きく異なる場合がある。また、含水量が大きく異なる2つの製品が、同じ水分活性を示すこともある。

このアプリケーションノートでは、このような関係を理解するために、水分活性と水分含量の定義およびその違いについて紹介していく。表1には、代表的な常温保存可能な魚介製品における水分活性および水分含量の例を示す。

製品	水分含量 (%d.b.)	水分活性 (a_w)
ボラの干物	28.4	0.71
フフ用干し魚（フフ（キャッサバやヤム芋で作る主食）と共に食べられる塩漬け。乾燥された魚　ボラ、ティラピア、ナイルパーチなど）	8.49	0.71
魚せんべい（タラ、エソ、イワシ、エビなどの混合すり身）	10.2	0.68
干しイカ	12.1	0.56
干しナマズ	37.3	0.78
干しイワシ	14.5	0.65

表1. 常温保存可能な代表的魚介製品の水分活性(4)

WATER ACTIVITY AND MOISTURE CONTENT　水分活性と水分含量

水分活性とは、システム内における水のエネルギー状態を示すものであり、熱力学の基本法則、特にギブズの自由エネルギー式に基づいて定義される。これは、食品中で水がどれだけ自由に動けるか（どれほど結びついているか）を示す指標であり、食品の成分や構造との相互作用によって水のエネルギーがどのくらい下がっているかをあらわしている。

水は塩などの極性を持つ分子と結びつくと、それらとの相互作用（水素結合、イオンの影響など）により、水分子がもともと持っているエネルギーの一部が奪われる。そのため、水分子のエネルギーは下がり、動きが制限された状態（束縛された水）になる。水分子自体のエネルギー状態は低下する。このような状態の水は、蒸気となって空気中に逃げ出す力（気化する力）も弱くなるため、結果として蒸気圧が低下する。つまり、水がいろいろな成分と強く結びつくほど、エネルギーが低くなり、蒸発しにくくなるということである。

水分活性の測定とは、試料と平衡状態にあるヘッドスペース中の水蒸気の分圧の変化を通じて、水のエネルギー状態の変化を評価する方法である。水分子のエネルギーが低くなると、蒸気相へと移動できる分子の数が減り、結果として水蒸気の分圧（部分蒸気圧）が減少する。この部分蒸気圧を、同温度における純水の飽和蒸気圧で割ることによって、0～1.00の範囲の比率（=水分活性）が得られる。

たとえば、水分活性が0.50であるということは、当該製品中の水が、同条件下の純水の50%のエネルギーしか持っていないことを意味する。水分活性が低くなるほど、そのシステム内の水は純水とは異なる（束縛された）挙動を示すようになる。

ここで重要なのは、本定義においては「自由水（Free water）」という用語が一切用いられていない点である。しばしば水分活性の説明に誤って使われるが、「自由水」という単語には科学的な定義が存在しない。

一方、水分含量は、食品中に実際に含まれる水分の量を示す指標であり、システム内の水のエネルギー状態ではなく、全体量（質量）に基づく物理量である。水分含量の測定は、通常、乾燥減量法（加熱乾燥前後の質量差）によって行われる。

水分活性と水分含量は関連はあるが、同一ではなく、互換的に扱ってはならない。特に常温保存可能な魚介類においては、水分含量が製品の規格や食感（口当たり）を決定づける一方で、微生物学的な安全性を保証するものではない。

表1に示されるように、同じ水分活性を達成するために必要な水分含量は製品ごとに異なる。そのため、単に水分含量が少ないからといって、それが微生物安全性を保証する根拠にはならない。

WATER ACTIVITY MEASUREMENT 水分活性の測定

常温保存可能な魚介類製品における水分活性の測定は、試料中の液相の水分と、密閉容器内のヘッドスペースに存在する気相の水分を平衡状態にし、そのヘッドスペース中の平行相対湿度（ERH: Equilibrium Relative Humidity）をセンサーで測定することにより行われる。

相対湿度の測定に使用される代表的なセンサーには、以下の種類がある：電気抵抗式センサー、冷却ミラーセンサー、静電容量センサー

例えばNovasina社製のLabMaster-aw neoは、電解質を利用した抵抗式センサーを採用しており、ERHの変化を電解質の電気抵抗の変化として検出する。この方式の大きな利点は、測定の安定性が高く、汚染による誤測定の影響を受けにくいことである。また、電気抵抗式センサーは高精度かつ高再現性の測定が可能であり、メンテナンス不要かつキャリブレーションの頻度も少なくて済むという実用的な利点もある。

WATER ACTIVITY AND MICROBIAL GROWTH 水分活性と微生物増殖

常温保存可能な魚介類製品において、最大の関心事は微生物の安全性である。製品は適切に加工され、微生物数を減少させたうえで、後の微生物の増殖を防止しなければならない。

特に注意が必要なのは、ボツリヌス菌(Clostridium botulinum)による毒素の生成である。中でもタイプEは魚介類で問題となりやすく、非常に危険であるため、防止が必須である。幸いなことに、この菌の増殖および毒素生成は水分活性が0.97a_w未満で抑制されることが知られている。そのため、冷蔵で管理される製品であっても、水分活性は0.97a_w未満に抑えることが推奨されている(5)。

微生物の増殖制御において、水分活性が重要な理由を理解するため、まずは基本的な点から説明する。各微生物は、自分の体の中で理想的に保ちたい水分の状態（水分活性）があり、その状態を保てるかどうかで、増殖できるかどうかが決まる。

もし微生物が自分の細胞内の水分活性よりも周囲の環境の水分活性が低い状態に遭遇すると、浸透圧ストレスが生じる。水分はエネルギーの低い環境へ移動するため、微生物は細胞内の水分を失い始める（脱水状態になる）。この水分の喪失は、細胞の膨圧（膨張圧）を低下させ、正常な代謝活動が妨げられる。増殖を続けるためには、微生物は細胞内の水分活性を周囲よりもさらに低く調整し、水が細胞内へ逆流するようにしなければならない。これを実現するために、細胞内の溶質濃度を高める（濃縮する）ことで、内部の水分活性を下げる戦略をとる。ただし、この内部水分活性を下げる能力は微生物の種類ごとに異なっており、それぞれに増殖可能な最低水分活性が存在する(6,7)。

ここで重要なのは、微生物が増殖できるか否かは周囲の水の量（水分含量や自由水の多さ）ではなく、水のエネルギー状態（水分活性）に依存していることである。つまり、微生物が利用可能な水（エネルギーの高い水）が存在するかが増殖の鍵となる。

表2に代表的な腐敗微生物の増殖限界となる水分活性の数値を示す。魚介類製品にとって重要なボツリヌス菌各種の増殖限界値にも注目されたい。全ての病原性細菌は、水分活性が0.87a_w未満になると増殖を停止する。また、一般的な腐敗酵母やカビは、0.70a_w（実用的限界値）以下で増殖が止まる。0.70a_w以下で増殖可能なのは、耐乾性（乾燥に強い）や耐浸透圧性の微生物のみである。さらに、水分活性が0.60a_w未満となると、全ての微生物の増殖は停止する。

なおpHなどの他の内的要因も微生物の増殖には影響を与えるため、水分活性とpHが相乗効果的に働くことで、単一の因子よりも高い安全性を実現する場合もある(8)。



LabMaster aw-neo
市場で最も信頼性の高い水分活性測定装置

微生物	a_w 下限値	微生物	a_w 下限値
ボツリヌス菌 E型 Clostridium botulinum E	0.97	ペニシリウム属菌（リンゴ青かび病菌）Penicillum expansum	0.83
土壌細菌 Pseudomonas fluorescens	0.97	ペニシリウム属菌（黄変米）Penicillum islandicum	0.83
大腸菌 Escherichia coli	0.95	耐塩性酵母 Debarymoces hansenii	0.83
ウェルシュ菌 Clostridium perfringens	0.95	アスペルギルス属菌 Aspergillus fumigatus	0.82
サルモネラ属菌 Salmonella spp.	0.95	ペニシリウム属菌 Penicillum cyclopium	0.81
ボツリヌス菌 A型, B型 Clostridium botulinum	0.94	酵母 Saccharomyces bailii	0.80
腸炎ビブリオ Vibrio parahaemoliticus	0.94	ペニシリウム属菌 Penicillum martensii	0.79
セレウス菌 Bacillus cereus	0.93	アスペルギルス属菌 Aspergillus niger	0.77
リゾープス菌（クモノスカビ）Rhizopus nigricans	0.93	アスペルギルス属菌 Aspergillus ochraceous	0.77
リステリア菌 Listeria monocytogenes	0.92	アスペルギルス属菌 Aspergillus restrictus	0.75
枯草菌 Bacillus subtilis	0.91	アスペルギルス属菌 Aspergillus candidus	0.75
嫌気性 黄色ブドウ球菌 Staphylococcus aureus	0.90	好乾性菌類 Eurotium chevalieri	0.71
出芽酵母 Saccharomyces cerevisiae	0.90	好乾性菌類 Eurotium amstelodami	0.70
カンジダ属真菌 Candida	0.88	耐塩性酵母 Zygosaccharomyces rouxii	0.62
好気性 黄色ブドウ球菌 Staphylococcus aureus	0.86	好乾性菌類 Monascus bisporus	0.61

表2. 一般的な腐敗菌の増殖における水分活性a_wの下限値

GOVERNMENTAL GUIDANCE AND REGULATIONS 政府の指針および規制

魚介類製品は微生物学的に危険性が高い食品カテゴリーとされていることから、多くの国で政府機関による厳格な規制の対象となっている。

アメリカでは、魚介類製品の製造・加工・販売に関する安全性の監督と規制は、米国食品医薬品局（FDA）の下にある食品安全局（Office of Food Safety）が所管している。この機関は、水産食品の微生物的・化学的・物理的ハザードを包括的に管理するための手引きとして「魚および水産製品のハザードおよび管理指針（Fish and Fishery Products Hazards and Controls Guidance）」を発行している[5]。

このガイドラインは、米国内で魚介類製品を取り扱う事業者がHACCP（危害分析重要管理点）制度を導入・運用する際の基準文書であり、製造工程ごとに想定される代表的な危害（病原菌、毒素、化学汚染など）と、その制御方法について具体的に示している。とりわけ、常温保存可能な魚介類製品については、水分活性の制御が極めて重要な管理項目とされており、多くの場合「重要管理点（CCP）」として指定される。そのため、FDAは事業者に対して、HACCPプランに水分活性の測定と記録を含めるよう強く推奨している。

また、この指針では、冷蔵保存が前提の製品であっても、ボツリヌス菌E型（Clostridium botulinum type E）による毒素生成のリスク低減のために、製品の水分活性を0.97a_w未満に保つことが望ましいと明記されている。

魚介類製品が「常温保存可能」とみなされるには、以下のいずれかの基準を満たす必要がある：水分活性が0.86a_w未満、pHが4.6未満

これらの条件を満たせば、病原菌の増殖を防ぐことが出来るとされ、安全性が確保される。

ただし、水分活性が0.70～0.86a_wの範囲にある製品は、病原菌のリスクは低いものの、酵母やカビといった非病原性の微生物の増殖が可能である。これらは食品衛生法上「有害」とはされないが、品質の劣化や見た目・風味の変化により、消費者の受け入れが難しくなり、実質的に賞味期限切れと見なされる。

従ってこのような製品については以下のいずれかの追加措置が必要となる：水分活性を0.70aw未満まで下げる、保存料の使用、真空包装などの物理的バリアの導入

THE MOST IMPORTANT SPECIFICATION まとめ

常温保存が可能な魚介類製品においては、理想的な水分活性規格値を設定することが、安全性および品質を確保するうえで極めて重要なステップである。そしてその水分活性の仕様は、製品の貯蔵中における微生物の増殖を防ぎ、安全性を維持するために、科学的根拠に基づいて定められるべきである。

前述のとおり、常温保存用の魚介類製品は、主に乾燥処理によって水分を除去することで製造される。しかし、これらの製品は通常重量（グラム単位）で販売されるため、乾燥による水分の除去は製品重量の減少、ひいては収益の損失につながる。そのため、塩分濃度などの製剤設計を工夫することにより、水分活性の目標値を満たしつつ、できるだけ多くの水分を製品中に保持することが可能である。このような調整により、必要以上に水分を取り除かずに済み、重量ロスを最小限に抑えることができる。

なお、目標とする水分活性値に到達するために必要な塩分量の予測には、Norrish（ノリッシュ）式やRoss（ロス）式といった数理モデルを用いることが可能である。これらのモデルを活用すれば、製剤設計段階で予測ツールを構築し、効率的な製品開発を支援することができる。

さらに、生産工程において水分活性を継続的に適切にモニタリングすることで、不要な過乾燥やエネルギー過剰投入を回避することができ、製品の品質劣化および経済的損失を防止することにもつながる。

【著者紹介】

Brady Carter博士

カーターサイエンティフィックソリューション社　シニアリサーチサイエンティスト
専門分野：水分活性および水分吸着
ウェーバー州立大学で植物学の学士号を取得後、ワシントン州立大学で食品工学と作物化学の修士および博士号取得
自身会社設立前、デカゴンデバイス社ならびにワシントン州立大学に勤務し、20年にわたる研究開発に従事
数多くの水分活性に関するセミナー講師を務め、世界中の企業にオンサイトで水分活性測定をトレーニングした経験を持つ
論文執筆多数、保存期間の簡略化パラダイムと湿度温度保存期間モデルを開発



REFERENCES

1. Abbas, K.A., Saleh, A.M., Mohamed, A., and Lasekan, O. 2009. The relationship between water activity and fish spoilage during cold storage: A review. Journal of Food, Agriculture & Environment 7:86-90.
2. Thai National Bureau of Agricultural Commodity and Food Standards - Ministry of Agriculture and Cooperatives. 2018. Thai Agricultural Standard- Pla-Ra. ICS65.020.30.
3. Oregon State University Seafood Lab. 2002. Chapter 4 Dried Fish and Fishery Products In Compendium of Fish and Fishery Product Processes Hazards and Controls. https://seafood.oregonstate.edu/seafood-network-information-center/compendium-fish-and-fishery-product-processes-hazards-and
4. Agustini, T.W., Darmanto, Y.S., and Susanto, E. 2009. Physiochemical properties of some dried fish products in Indonesia. Journal of Coastal Development 12:73-80.
5. Office of Food Safety – Food and Drug Administration. 2022. Fish and Fishery Products Hazards and Controls Guidance. SGR 129. https://www.fda.gov/food/seafood-guidance-documents-regulatory-information/fish-and-fishery-products-hazards-and-controls#Downloads
6. Beuchat, L. 1983. Influence of water activity on growth, metabolic activities and survival of yeasts and molds. Journal of Food Protection 46(2):135-141.
7. Scott, W. 1957. Water relations of food spoilage microorganisms. Advances in Food Research 7:83-127.
8. Leistner, L. 1985. Hurdle technology applied to meat products of the shelf stable product and intermediate moisture food types. In Properties of Water in Foods pg. 309-329. Martinus Nijhoff Publishers, Boston, MA.

DKSHマーケットエクスパンションサービスジャパン株式会社
テクノロジー事業部門　科学機器部

本社
〒108-8360　東京都港区三田3-4-19
Phone　03-5730-7610　FAX　03-5730-7605

大阪サービスセンター
〒564-0052　大阪府吹田市広芝町2-3
Phone　06-6170-3607　FAX　06-6170-3608

e-mail　tp.labtyo@dksh.com
URL　www.dksh.jp